1/1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr:

1985-050980 [09]

Sec. Acc. CPI:

C1985-022212

Title:

Trioxane prodn. from formaldehyde soln. - by catalytic reaction and distn. in two columns

Derwent Classes:

A25 E13

Patent Assignee:

(BADI) BASF AG

Inventor(s):

DECK H; MAUER G; SCHMIDT R

Nbr of Patents:

6

Nbr of Countries:

7

Patent Number:

DE3328126 A 19850221 DW1985-09 7p *

AP: 1983DE-3328126 19830804

EP-133669 A 19850306 DW1985-10 Ger

AP: 1984EP-0108852 19840726 DSR: BE DE FR GB IT NL

囚JP60075478 A 19850427 DW1985-23

AP: 1984JP-0157716 19840730

EP-133669 B 19901227 DW1991-01

DSR: BE DE FR GB IT NL

🖾 DE3483858 G 19910207 DW1991-07

🔁 JP92075913 B 19921202 DW1992-52 C07D-323/06 3p

FD: Based on JP60075478

AP: 1984JP-0157716 19840730

Priority Details:

1983DE-3328126 19830804

Citations:

This Page Blank (uspto)

DE1543340; DE1543390; FR1429161; GB1130513 A3...8649; No-SR.Pub

IPC s:

C07D-323/06 C07B-061/00

Abstract:

DE3328126 A

Aq. commercial formaldehyde soln. is distilled in a pressurised column with H20 extracted from the sump and the enriched head prod. delivered to a zone at lower pressure and contg. acid catalyst. Reaction prod. is fed to a second distn. column operating at no higher pressure than the reactor. The head prod. is enriched in tri-oxane, while the sump prod. soln., enriched is formaldehyde is returned to the first distn. column, either directly or through the reaction zone, for refluxing.

USE/ADVANTAGE - With no repeated evapn. and condensation of H20, energy balance is superior to that in known methods. (0/1)

EP Equiv. Abstract:

EP-133669 B

A process for the prepn. of trioxane from a commercial aq. formaldehyde soln. in the presence of an acidic catalyst in which the soln. is passed into a distillation column operated under superatmospheric pressure, water is sepd. off at the bottom of this column and the top prod. which is enriched in formaldehyde is let down into a reaction zone operated under lower pressure than the distillation column, wherein the prods. obtd. in the reaction zone are passed into a second distillation column comprising a rectifying section and stripping section and operated under a pressure which is lower than that of the reaction zone, a mixt. enriched in trioxane is obtd. as the top prod. of the second distillation column and a soln. enriched in formaldehyde is taken off as the bottom prod. from the second distillation column and fed, as a reflux, directly, circumventing the reaction zone into the first distillation column operated under superatmospheric pressure. (4pp)

Manual Codes:

CPI: A01-E09 E07-A02 N06

Update Basic:

1985-09

Update Equivalents:

1985-10; 1985-23; 1991-01; 1991-07; 1992-52

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 133 669

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84108852.9

(51) Int. Ci.4: C 07 D 323/06

(22) Anmeldetag: 26.07.84

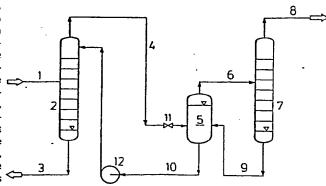
(30) Priorität: 04.08.83 DE 3328126

- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.03.85 Patentblatt 85/10
- (84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL

- Anmelder: BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38 D-6700 Ludwigshafen(DE)
- (72) Erfinder: Schmidt, Rudolf, Dr. Paul-Klee-Strasse 1 D-6710 Frankenthal(DE)
- (72) Erfinder: Maurer, Gerd, Dr. im Emmertsgrund 64 D-6900 Heidelberg(DE)
- (72) Erfinder: Deck, Heribert Josef-Huber-Strasse 3 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wässrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wäßrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wobei die Formaldehydlösungen (1) in eine oberhalb Atmosphärendruck betriebene Destillationskolonne (2) geleitet werden, im Sumpf der Destillationskolonne (2) Wasser (3) abgetrennt wird, das an Formaldehyd angereicherte Kopfprodukt (4) in eine bei niedrigerem Druck als die 📥 Destillationskolonne (2) arbeitende Reaktionszone (5) entspannt wird, wobei die Reaktionsprodukte (6) in eine zweite, unter gleichem oder niedrigerem Druck als die Reaktionszone (5) arbeitende zweite Destillationskolonne (7) geleitet werden, als Kopfprodukt (8) der zweiten Destillationskolonne (7) ein an Trioxan angereichertes Gemisch gewonnen wird, und als Sumpfprodukt (9) der zweiten Destillationskolonne (7) eine an Formaldehyd angereicherte Lösung (10) als Rücklauf durch die Reaktionszone (5) hindurch in die unter Druck arbeitende erste Destillationskolonne (2) zurückgeleitet wird.



Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wäßrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 05 Trioxan aus wäßrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren. Das bei diesem Verfahren entstehende Reaktionsgemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser wird anschließend in bekannter Weise durch destillative Verfahren in seine Einzelkomponenten zerlegt. Solche Verfahren sind beispielsweise in den Schriften DAS 15 43 340 und 10 DOS 15 43 390 beschrieben. Bei diesen beschriebenen Verfahren werden konzentrierte Formaldehydlösungen - die in Trioxanlösungen umgesetzt werden - durch Destillation bei Normaldruck - häufig mittels Fallfilmverdampfer - gewonnen. Diese Verfahren sind jedoch energieaufwendig, da das Destillat überwiegend aus Wasser besteht. In der DOS 14 93 995 wird ein 15 Verfahren beschrieben, bei dem der Nachteil des hohen Energieverbrauchs dadurch gemindert wird, daß handelsübliche, wäßrige Formaldehydlösungen mittels einer Druckdestillation aufkonzentriert werden, das Kopfprodukt Formaldehyd/Wasser in einem Dephlegmator partiell kondensiert wird, die Flüssigphase als Rücklauf in die Druckdestillation zurückgeführt wird und 20 die Gasphase - angereichert mit Formaldehyd - als Wärmeträger und Reaktionsteilnehmer nach einer Entspannung auf ein Druckniveau unterhalb Atmosphärendruck einem Flüssigphasenreaktor zugeführt wird, in dem die Umsetzung zu Trioxan erfolgt. Mittels einer reinen der Reaktion nachgeschalteten Verstärkungskolonne, die bei demselben Druck wie der Flüssig-25 phasenreaktor arbeitet, wird am Kopf dieser Verstärkungskolonne (Vakuumkolonne) ein Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser abgezogen, das nach bekannten Verfahren in seine Einzelkomponenten zerlegt wird. Das Sumpfprodukt der Verstärkungskolonne wird wiederum in den Reaktor zurückgeführt.

30

Bei dem zuletzt genannten Verfahren ist wirtschaftlich noch von Nachteil, daß einerseits bei der partiellen Kondensation des Kopfproduktes der Druckdestillation die Kondensationswärme des für die Destillation notwendigen Rücklaufes nicht genutzt wird und andererseits durch die partielle Kondensation eine mögliche Anreicherung von Formaldehyd in dem der Reaktion zuzuführenden Formaldehyd-Wasserdampfgemisch nicht optimal ist. Die Energiebilanz aller bekannten Verfahren ist nicht zuletzt auch deshalb unbefriedigend, weil ein Großteil des Wassers unter ständigem Verdampfen und Kondensieren im Kreis geführt wird.

40

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan zu entwickeln, das gegenüber den bekannten Verfahren eine höhere Formaldehydkonzentration und dadurch bedingt einen höheren Trioxanumsatz in der Reaktionszone sowie eine verbesserte Energiebilanz aufweist.

Go/P

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wäßrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren, bei dem die

O5 Formaldehydlösungen in eine oberhalb Atmosphärendruck betriebene

Destillationskolonne geleitet werden,
im Sumpf der Destillationskolonne Wasser abgetrennt wird,
das an Formaldehyd angereicherte Kopfprodukt in eine bei niedrigerem
Druck als die Destillationskolonne arbeitende Reaktionszone entspannt

10 wird, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
die in der Reaktionszone anfallenden Reaktionsprodukte in eine unter
gleichem oder niedrigerem Druck als die Reaktionszone arbeitende zweite
Destillationskolonne geleitet werden, als Kopfprodukt der zweiten
Destillationskolonne ein an Trioxan angereichertes Gemisch gewonnen wird,
und als Sumpfprodukt der zweiten Destillationskolonne eine an Formaldehyd
angereicherte Lösung als Rücklauf durch die Reaktionszone hindurch in die
unter Druck arbeitende erste Destillationskolonne zurückgeleitet wird.

Weitere Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Anordnung zur 20 Durchführung des Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben. Die Zeichnung zeigt ein schematisches Verfahrensfließbild des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25 Das Ausgangsprodukt 1 - eine wäßrige, handelsübliche Formaldehydlösung wird der oberhalb Atmosphärendruck betriebenen Destillationskolonne 2 zugeführt. Am Sumpf der Destillationskolonne wird Wasser 3 abgetrennt, als Kopfprodukt wird ein an Formaldehyd angereichertes Dampfgemisch 4 30 über ein Entspannungsventil 11 einem bei tieferem Druck als die Kolonne 2 arbeitenden Reaktor 5 zugeführt, in dem die teilweise Umsetzung des Formaldehyds zu Trioxan erfolgt. Das Reaktionsgemisch 6 - Formaldehyd/-Trioxan/Wasser - gelangt anschließend in eine zweite, unter gleichem oder niedrigerem Druck wie der Reaktor arbeitende Destillationskolonne 7, 35 bestehend aus Verstärkungs- und Abtriebsteil, aus der als Kopfprodukt 8 ein an Trioxan angereichertes Gemisch abgezogen wird, das nach bekannten Verfahren in seine Einzelkomponten zerlegt wird, und als Sumpfprodukt 9 eine an Formaldehyd angereicherte Lösung gewonnen wird, die in den Reaktor 5 geleitet wird. Die für die Destillationskolonne 2 notwendige 40 Rücklaufmenge 10 - mittels des Abtriebsteils der Destillationskolonne 7 angereichert mit Formaldehyd - wird mittels einer Pumpe 12 - notwendig für die Druckerhähung - der Destillationskolonne 2 zugeführt.

Um eine kompaktere und kostengünstigere Bauweise zu erreichen, können die beiden Destillationskolonnen 2,7 sowie gegebenenfalls auch die Reaktionszone 5 eine apparative Einheit bilden, wobei die Verfahrenschritte durch Einbauten räumlich voneinander getrennt sind.

05

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man eine höhere Formaldehydkonzentration und damit verbunden einen höheren Trioxanumsatz in der
Reaktionszone bei gleichzeitiger Verringerung des Energiebedarfs im
Vergleich zu dem in der DOS 14 93 995 beschriebenen Verfahren. Die Reaktion kann als reine Gasphasenreaktion, als reine Flüssigphasenreaktion
mit einer Säure als Katalysator oder als heterogene, durch Ionenaustauscher katalysierte Umsetzung durchgeführt werden.

15

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wäßrigen, handelsüblichen 1. Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren, wobei die Formaldehydlösungen (1) in eine oberhalb Atmosphärendruck betriebene 05 Destillationskolonne (2) geleitet werden, im Sumpf der Destillationskolonne (2) Wasser (3) abgetrennt wird, und das an Formaldehyd angereicherte Kopfprodukt (4) in eine bei niedrigerem Druck als die Destillationskolonne (2) arbeitende Reaktionszone (5) entspannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Reaktionszone (5) anfallenden 10 Reaktionsprodukte (6) in eine unter gleichem oder niedrigerem Druck als die Reaktionszone (5) arbeitende zweite Destillationskolonne (7) geleitet werden, als Kopfprodukt (8) der zweiten Destillationskolonne (7) ein an Trioxan angereichertes Gemisch gewonnen wird, und als Sumpfprodukt (9) der zweiten Destillationskolonne (7) eine an 15 Formaldehyd angereicherte Lösung als Rücklauf (10) durch die Reaktionszone (5) hindurch in die unter Druck arbeitende erste Destillationskolonne (2) zurückgeleitet wird.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß das Sumpf-produkt (9) der zweiten Destillationskolonne (7) als Rücklauf direkt in die unter Druck arbeitende erste Destillationskolonne (2) zurückgeleitet wird.
- 25 3. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 bestehend aus einer bei einem Druck oberhalb des Atmosphärendrucks betriebenen Destillationskolonne (2) mit Zuführungen für die wäßrigen Formaldehydlösungen und Abführungen für das aus dem Sumpf abgezogene Wasser und das aus dem Kopf abgezogene Kopfprodukt und einer der Destillationskolonne (2) bezüglich des Kopfproduktes nachgeschalteten Reaktionszone (5), dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionszone (5) bezüglich deren Reaktionsprodukte eine zweite Destillationskolonne (7) nachgeschaltet ist und der Sumpf dieser zweiten Destillationskolonne leitungsmäßig mit der Reaktionszone (5) verbunden und der Rücklauf (10) der Reaktionszone leitungsmäßig mit dem Kopf der Destillationskolonne (2) verbunden ist.
- 4. Anordnung gemäß Anspruch 3, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die beiden Destillationskolonnen (2, 7) und die Reaktionszone (5) eine durch Einbauten getrennte apparative Einheit bilden.

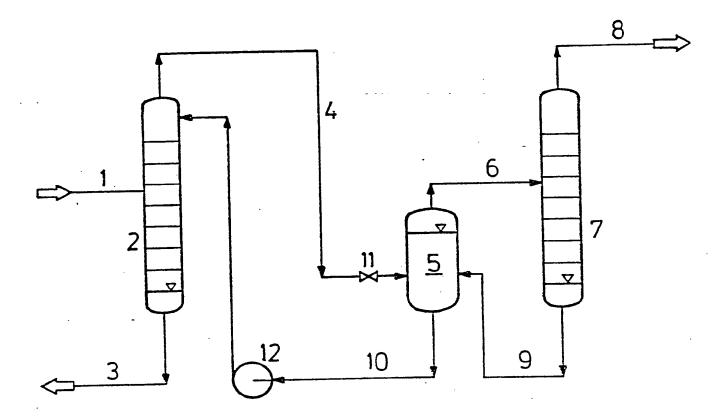
5. Anorndung gemäß Anspruch 3, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die beiden Destillationskolonnen (2, 7) eine durch Einbauten getrennte apparative Einheit bilden und die Reaktionszone (5) apparativ getrennt angeordnet ist.

05

Zeichn.

0133669

1/1



This Page Blank (uspir

This Page Blank (uspto)

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 133 669 A3

12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeldenummer: 84108852.9

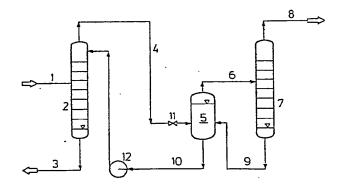
(5) Int. Cl.4: C 07 D 323/06

2 Anmeldetag: 26.07.84

30 Priorität: 04.08.83 DE 3328126

(7) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.03.85 Patentblatt 85/10
- 84 Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL
- Weröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 03.12.86 Patentblatt 86/49
- ② Erfinder: Schmidt, Rudolf, Dr., Paul-Klee-Strasse 1, D-6710 Frankenthal (DE) Erfinder: Maurer, Gerd, Dr., Im Emmertsgrund 64, D-6900 Heidelberg (DE) Erfinder: Deck, Herlbert, Josef-Huber-Strasse 3, D-6700 Ludwigshafen (DE)
- S Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wässrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen.
- 5 Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wäßrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wobei die Formaldehydlösungen (1) in eine oberhalb Atmosphärendruck betriebene Destillationskolonne (2) geleitet werden, im Sumpf der Destillationskolonne (2) Wasser (3) abgetrennt wird, das an Formaldehyd angereicherte Kopfprodukt (4) in eine bei niedrigerem Druck als die Destillationskolonne (2) arbeitende Reaktionszone (5) entspannt wird, wobei die Reaktionsprodukte (6) in eine zweite, unter gleichem oder niedrigerem Druck als die Reaktionszone (5) arbeitende zweite Destillationskolonne (7) geleitet werden, als Kopfprodukt (8) der zweiten Destillationskolonne (7) ein an Trioxan angereichertes Gemisch gewonnen wird, und als Sumpfprodukt (9) der zweiten Destillationskolonne (7) eine an Formaldehyd angereicherte Lösung (10) als Rücklauf durch die Reaktionszone (5) hindurch in die unter Druck arbeitende erste Destillationskolonne (2) zurückgeleitet wird.



P 0 133 669 A3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0133669

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 8852

	T	GIGE DOKUMENT			<u> </u>
Kategorie	Kennzeichnung des Dokui der m	ments mit Angabe, soweit erfore aßgeblichen Teile	derlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Ct. 4)
Y,D	GB-A-1 130 513 * Patentansprüch 2, Zeilen 91-100 Spalte *	ne; Figur 3; Se	eite nke		C 07 D 323/06
Y,D	DE-A-1 543 340 * Das ganze Doku		ב		
A	FR-A-1 429 161 * Das gainsbesondere Ale Seite 3, rechte	anze Dokume bbildung Nr.		,4,5	
A,D	DE-A-1 543 390 * Das ganze Doku		1		
					RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Ci.4)
					C 07 D 323/00
-					
	orliegende Recherchenbericht wur				
DEN HAAG Abschlußgatum der Becherche 28-08-1986			herche .	NUYT	s ÄüM.K.A.
X: von Y: von ande A: tech O: nich P: Zwis	FEGORIE DER GENANNTEN DO besonderer Bedeutung allein besonderer Bedeutung in Verberen Veröffentlichung derselbe nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur Erfindung zugrunde liegende T	petrachtet vindung mit einer D n Kategorie L	nach dem A in der Anme aus andern Mitglied der	nmeldedat eldung ang Gründen a	nt, das jedoch erst am oder um veröffentlicht worden ist eführtes Dokument ngeführtes Dokument Patentfamilie, überein-

EPA Form 1503 03 82